

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-114248

(43)Date of publication of application : 21.04.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/308

C09K 13/00

C23F 1/32

H01L 21/306

(21)Application number : 10-279834

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 01.10.1998

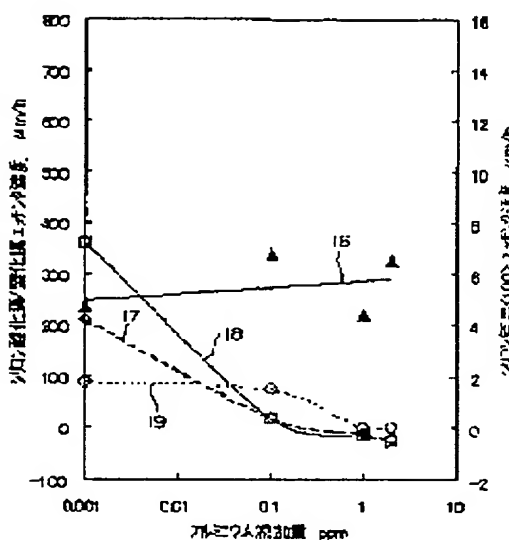
(72)Inventor : KANZAKI MASAYUKI

(54) METHOD FOR ETCHING SILICON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To etch only silicon, without eroding an oxide film and a nitride film.

SOLUTION: A sample is made of a silicon substrate monocrystal silicon, a protective film made of a silicon oxide film or a silicon nitride film is formed on the surface, a window of 50 μm^2 is formed in part of the protective film, and part of the silicon substrate is exposed through the window. Upon heating ammonium water of 5.7% at 70 degrees in a quartz tub with a flow-back pipe, a high purity aluminum foil of 0.1 to 2 mg is dissolved to prepare an etchant. This sample is dipped in the ammonium water for three hours, and an etching speed in the silicon substrate, the silicon oxide film, and the silicon nitride film of a window part is acquired. As a result, the etching speed will not lower in the silicon substrate (a curve 16), while the etching speed is lowered greatly in an oxide film (a curve 17, a curve 18) and a nitride film (a curve 19).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.01.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3241005

[Date of registration] 19.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-01876

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 13.02.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

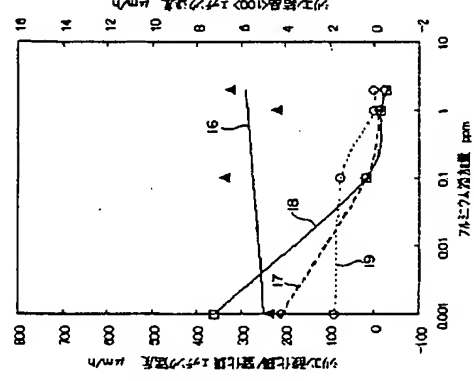
(11)特許出願公開番号
特開2000-114248
(P2000-114248A)
(63)公開日 平成12年4月21日(2000.4.21)

(51)Int.Cl.	識別記号	P I	ナコード(参考)
H01L 21/308		H01L 21/308	B 4K057
C09K 13/00		C09K 13/00	5F043
C23F 1/32		C23F 1/32	
H01L 21/308		H01L 21/308	B

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平10-278334	(71)出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号 神崎 昌之
(22)出願日	平成10年10月1日(1998.10.1)	(72)発明者	東京港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 井理士 野田 茂
		(74)代理人	10008975 Fターム(参考) 4K057 MA13 WE20 WE23 WF06 WN01 5F043 AM02 BB01 FF02 FF10 GG05 CG10

(54)【発明の名称】 シリコンのエッチング方法



(57)【要約】
【課題】 酸化膜および窒化膜を腐食させずにシリコンのみをエッチングする。
【解決手段】 試料はシリコン単結晶のシリコン基板から取り、その表面にシリコン酸化膜またはシリコン窒化膜による保護膜が形成され、保護膜の一部に5.0μm角の窓が形成されて、窓を通じシリコン基板の一部が露出している。エッチング液は、5.7%のアンモニア水を、速度付き石英槽中で70度に加熱した上で、0.1〜2mmの厚程度のアルミニウム箔を溶解させて調製する。このアンモニア水に上記試料を3時間浸漬して上記窓部のシリコン基板、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜に接するエッチング速度を求めた。その結果、シリコン基板(曲線16)ではエッチング速度は低下しない一方、酸化膜(曲線17、曲線18)、窒化膜(曲線19)ではエッチング速度が大きく低下した。

(特許請求の範囲)

- 【請求項1】 表面の少なくとも一部にシリコン酸化膜およびシリコン窒化膜のいずれか一方または両方が形成されたシリコンから成るエッチング対象をエッチング液を用いてエッチングする方法において、
前記エッチング液としてアルミニウムを溶解したアンモニア水を用いることを特徴とするシリコンのエッチング方法。
【請求項2】 前記エッチング対象は、半導体装置を構成するシリコン基板であることを特徴とする請求項1記載のシリコンのエッチング方法。
【請求項3】 前記エッチング対象を前記エッチング液中に浸漬することでエッチングを行うことを特徴とする請求項1記載のシリコンのエッチング方法。
【請求項4】 前記エッチング対象を真方向にエッチングすることを特徴とする請求項1記載のシリコンのエッチング方法。
【請求項5】 前記アンモニア水の濃度は約6%であることを特徴とする請求項1記載のシリコンのエッチング方法。
【請求項6】 リットルの前記アンモニア水中に約0.1mgから約5mgまでのアルミニウムが溶解していることを特徴とする請求項1記載のシリコンのエッチング方法。
【請求項7】 前記エッチング対象の表面にはアルミニウム電極配線およびアルミニウム電極パッドのいずれか一方または両方が形成され、前記エッチング液としてアルミニウムと共にシリコンを溶解したアンモニア水を用いることを特徴とする請求項2記載のシリコンのエッチング方法。
【請求項8】 アルミニウムを溶解したアンモニア水と、シリコンを溶解したアンモニア水とを混合することにより、アルミニウムおよびシリコンが溶解した前記アンモニア水を生成することを特徴とする請求項7記載のシリコンのエッチング方法。
【請求項9】 前記シリコン酸化膜および前記シリコン窒化膜は前記アンモニア水によるエッチングのマスクを構成していることを特徴とする請求項1記載のシリコンのエッチング方法。
【請求項10】 前記半導体装置は、マイクロプロセッサを有するボローム型集積回路であり、前記シリコン酸化膜上に前記シリコン酸化膜を形成し、前記シリコン酸化膜の上に窒化膜のシリコン多結晶を配置し、前記シリコン多結晶の上にシリコン酸化膜を介して、表面が前記シリコン酸化膜で覆われたボローム型を配置し、前記シリコン酸化膜の表面から前記シリコン多結晶の表面に至るスルーホールを形成し、

前記スルーホールを通じ前記アンモニア水を供給して前記シリコン多結晶をエッチングすることにより、前記マイクロプロセッサ構造を形成することを特徴とする請求項7記載のシリコンのエッチング方法。
【請求項11】 前記ボローム型は酸化ハナジウムにより形成することを特徴とする請求項10記載のシリコンのエッチング方法。
【発明の詳細な説明】
(0001)

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ性水溶液を用いたシリコンのエッチング方法に関するものである。
【従来の技術】 アンモニア水、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド(以下、TMAHと略記する)などのアルカリ性水溶液を用いてシリコンをエッチングすると、エッチング速度がシリコンの結晶面方位によって異なるため、シリコンを真方向にエッチングすることができず、この技術はシリコンマイクロプロセッシング技術の最も基礎的な技術の一つになっている。
【0003】 真方向エッチングを行う場合のマスク材としてはシリコン酸化膜あるいはシリコン窒化膜が広く用いられている。すなわち、シリコン基板にシリコン酸化膜あるいはシリコン窒化膜を成膜し、フォトリソグラフィの技術によりこれらに保護膜を部分的にエッチングして窓を形成する。この状態でアルカリ水溶液によりエッチングを行うと、窓の部分で露出したシリコンのみがエッチングされ、横方向に狭く縦方向に深いエッチング溝が形成される。このシリコン真方向エッチングの技術は半導体製造速度センサーなどのデバイスに適用されている。

【0004】 さらに、シリコン基板上に成膜した2つの絶縁膜の間に、化学気相成長法などによりシリコン多結晶を成膜し、上記絶縁膜に部分的に開けられたスルーホールからアルカリ性水溶液を侵入させ、シリコン多結晶をくり抜くようにエッチングすると、中空の形状をしたマイクロプロセッサ構造が得られる。この場合のシリコン多結晶は導電性と呼ばれ、また導電性のエッチングによりマイクロプロセッサ構造を形成する技術は表面マイクロマシンニングと呼ばれている。この表面マイクロマシンニングの技術は、熱型赤外線センサー、静電アクチュエータなどのデバイス作成に用いられている。
【0005】 真方向エッチングあるいは表面マイクロマシンニングを用いてデバイス形成するとき、多くの場合、アルカリ性水溶液を用いたエッチング(以下、アルカリエッチングという)を行う前に同一基板上に信号読み出し用の電極パッドを形成する。電極パッドに信号としてはシリコンへの適合性がよくかつ安価なアルミニウムが最も頻りに使われている。しかし、アルミニウム電極パッドの場合には、アルミニウムがアルカ

【0022】次に、図4の(B)に示したように、ポロメータ層3の両端において、シリコン酸化膜9の表面からシリコン多結晶層8の表面に至るスルーホール6を形成し、アンモニア水を用いて犠牲層のエッチングを行った。ここでエッチングに用いたアンモニア水は図5のフローチャートに示した手順で生成した。すなわち、まず70℃に加熱したシリコンの5、7%アンモニア水を出して(ステップS1)2mの高純度アルミニウム箔を溶解させ第1のアンモニア水とした(ステップS2)。このアルミニウム箔の溶解は20分で行った。また、同時に70℃に加熱したシリコンの5、7%アンモニア水を出して(ステップS3)520mのシリコン多結晶箔を溶解させ、第2のアンモニア水とした(ステップS4)。このシリコン多結晶箔の溶解は1時間で行った。次に、第1のアンモニア水と第2のアンモニア水とを混合し、上記犠牲層のエッチングに用いた第3のアンモニア水とした(ステップS5)。

【0023】犠牲層エッチングは通流管付き石英槽中で第3のアンモニア水に上記シリコン基板7を5時間浸漬して行った。犠牲層エッチングの後、シリコン基板7をアンモニア水から引き上げ、純水にて1時間流水洗浄を行い、80℃のオーブン中で乾燥させた。その結果、図4の(B)に示したように、犠牲層であるシリコン多結晶層8は除去されてキャビティ10が形成され、そしてキャビティ10の上部にマイクロブリッジ構造11が形成され、図3に示したポロメータ型赤外線センサが完成した。

【0024】第2の実施例では、エッチング液として用いた第3のアンモニア水に、アルミニウム結晶とシリコン結晶が水和状態で共存するため、エッチングの際にアルミニウム電極パッド5とシリコン酸化膜9との表面に同時にアルミニウムシリケートが形成され、保護膜として作用し、アルミニウム電極パッド5とシリコン酸化膜9とがアンモニア水により腐食されることが防止される。実際、上述のようにして製作したポロメータ型赤外線センサでは、シリコン酸化膜9およびアルミニウム電極パッド5の腐食は共に見られず、良好なポロメータ特性が得られた。

【0025】なお、第3のアンモニア水を調製後、室温で1週間放置してから、図4の(A)に示した段階のシリコン基板7の犠牲層エッチングを行ったところ全く同じ結果が得られ、シリコンおよびアルミニウムを溶解させたアンモニア水はこの程度の期間ではエッチング液として劣化しないことが分かった。一方、シリコンだけを溶解した第2のアンモニア水は2リットル用意し、図4の(A)の段階のシリコン基板7の犠牲層エッチングを行ったところ、アルミニウム電極パッド5の腐食は見られなかったが、シリコン酸化膜9の腐食が激しく、ポロメータ層3が変性し、犠牲層エッチング前には10kΩだったポロメータ層3の電気抵抗値が2MΩ以上に増大

してしまいポロメータ特性を得ることはできなかった。【0026】また、アルミニウムだけを溶解した第1のアンモニア水を2リットル用意し、図4の(A)の段階のシリコン基板7の犠牲層エッチングを行ったところ、シリコン酸化膜9およびポロメータ層3の腐食あるいは変性は見られなかったが、アルミニウム電極パッド5は腐食され消滅していた。

【0027】さらに、第1のアンモニア水へアルミニウム箔を5mm以上追加して第3のアンモニア水を調製した場合、アルミニウムシリケートと推定される堆積物がキャビティ10の内壁を含むシリコン酸化膜9の表面に形成されており、赤外線吸収率が低下したり、また、マイクロブリッジ構造11の下部がキャビティ10の底部に張り付くといった現象が見られ、完成したセンサは実用に堪えるものではなかった。

【0028】そして、第2の実施例では、シリコンおよびアルミニウムが溶解した第3のアンモニア水を得るのには、まず、アルミニウムおよびシリコンを溶解した第1および第2のアンモニア水を生じ、その後、第1および第2のアンモニア水を混合して第3のアルミニウムを生じ、アルミニウムを溶解したアンモニア水で溶解したアンモニア水をきわめて容易に得ることができ、すなわち、アルミニウムを溶解したアンモニア水では、水相に溶解したアルミニウム結晶がシリコン酸化膜表面に堆積しアルミニウムシリケートを形成するので、自然酸化膜が表面に形成されたシリコン多結晶を溶解させることができない。逆に、シリコンを溶解したアンモニア水では、水相を低減するとその四角体シリコン結晶であるはその重合体の水相したものがアルミニウム表面に堆積しアルミニウムシリケートを形成するので、アルミニウム結晶を溶解させることができない。したがって、アルミニウムが溶解しているアルミニウムにシリコンを溶解させたり、あるいはシリコンが溶解しているアンモニア水にアルミニウムを溶解させることは困難である。

【0029】しかし、八面体アルミニウム結晶が水和した上記第1のアンモニア水と四角体シリコン結晶あるいはその重合体が水和した上記第2のアンモニア水を混合させても堆積物はほとんど起こらない。したがって、アルミニウムを溶解したアンモニア水と、シリコンを溶解したアンモニア水とを混合することにより、アルミニウムおよびシリコンが溶解したアンモニア水を容易に生成することができ、その結果、第2の実施例では、アルミニウムおよびシリコンが溶解したアンモニア水によりエッチングを行うことにより、シリコン酸化膜9の腐食を回避すると同時にアルミニウム電極パッド5の腐食を回避することが可能となっている。

【0030】また、犠牲層エッチングのエッチング液として従来用いられてきたTMAH水溶液では、アルミニウムの腐食を防ぐために添加するシリコンの必要量は5%のTMAHの場合、およそ25g/リットルであ

る。この項は、上記第2の実施例においてアンモニア水に添加したシリコンの量の約10倍である。このためTMAH水溶液の場合、シリコンの溶解に時間が掛かり、エッチング液調製に8時間程度を要していたが、上記実施例で用いた上記第3のアンモニア水の調製は1、5時間程度で完了することができ、

【0031】
【発明の効果】以上説明したように本発明は、表面の少なくとも一部にシリコン酸化膜およびシリコン窒化膜のいずれか一方または両方が形成されたシリコンから成るエッチング対象をエッチング液を用いてエッチングする方法において、前記エッチング液としてアルミニウムを溶解したアンモニア水を用いることを特徴とする。

【0032】アンモニア水中にアルミニウムを溶解させると、溶解したアルミニウムは水酸基を配位子とした八面体アルミニウム結晶の形態で水和し分散する。この系にシリコン酸化膜が覆われたエッチング対象を浸漬すると、八面体アルミニウム結晶はシリコン酸化膜表面で凝集しアルミニウムシリケートを形成するために、アンモニア水によるシリコン酸化膜の腐食は著しく低減する。すなわち、本発明によりシリコン酸化膜は著しく低減する。すなわち、本発明によりシリコンのみのエッチングすることが可能となる。

【0033】また、本発明は、前記エッチング対象の表面にアルミニウム電極配線およびアルミニウム電極パッドのいずれか一方または両方が形成され、前記エッチング液としてアルミニウムと共にシリコンを溶解したアンモニア水を用いることを特徴とする。また、本発明は、アルミニウムを溶解したアンモニア水と、シリコンを溶解したアンモニア水とを混合することにより、アルミニウムおよびシリコンが溶解したアンモニア水を生じ、そのことを特徴とする。

【0034】八面体アルミニウム結晶が水和したアンモニア水と四角体シリコン結晶あるいはその重合体が水和した

*したアンモニア水を共存させても腐食は殆ど起こらない。したがって、アルミニウムを溶解したアンモニア水と、シリコンを溶解したアンモニア水とを混合することにより、アルミニウムおよびシリコンが溶解したアンモニア水を容易に生成することができる。このようにして生成したアンモニア水では、アルミニウム結晶とシリコン結晶が水和状態で共存するため、エッチングの際にアルミニウム電極パッドやアルミニウム電極配線とシリコン酸化膜あるいはシリコン窒化膜との表面に同時にアルミニウムシリケートが形成され、保護膜として作用する。その結果、本発明では、アルミニウム電極パッドやアルミニウム電極配線とシリコン酸化膜あるいはシリコン窒化膜との両方をアンモニア水により腐食されることが同時に防止し、シリコンのみをエッチングすることが可能となる。

【図面の簡単な説明】
【図1】第1の実施例でエッチングを行った試料の測定結果をもとに算出したエッチング速度を示すグラフである。

【図2】第1の実施例でエッチングを行う試料を示す模式的断面図である。

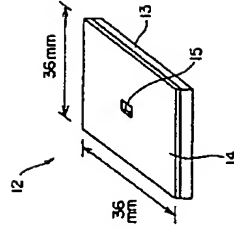
【図3】ポロメータ型赤外線センサの原理を説明するための平面図である。

【図4】(A)および(B)はポロメータ型赤外線センサの製作工程を示す工程図である。

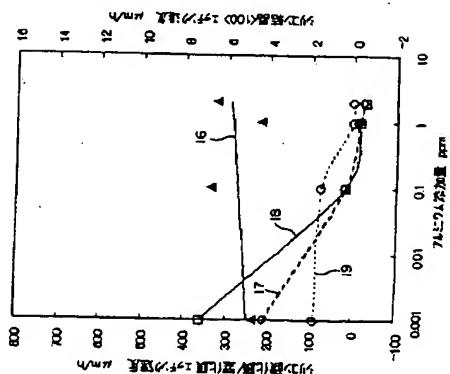
【図5】エッチング液とするアンモニア水の生成手順を示すフローチャートである。

【符号の説明】
1……マイクロブリッジ構造、2……架、3……ポロメータ層、4……配線メタル、5……アルミニウム電極パッド、6……スルーホール、7……シリコン基板、8……シリコン多結晶膜、9……シリコン酸化膜、10……キャビティ、11……材料、12……試料、13……シリコン基板、14……保護膜、15……窓、16……曲線、17……曲線、18……曲線、19……曲線。

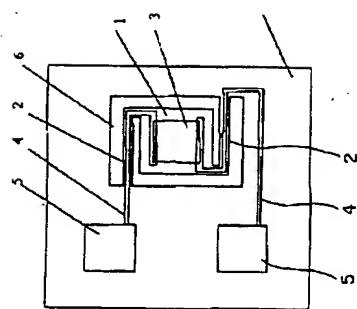
(図2)



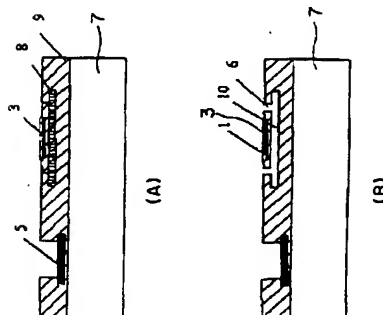
【図1】



【図3】



【図4】



【図5】

